

УДК 543.554.6

Е. М. РАХМАНЬКО¹, Н. Н. СЛЕПЦОВА¹, Л. С. СТАНИШЕВСКИЙ¹,
А. Л. ГУЛЕВИЧ², академик А. Р. ЦЫГАНОВ²

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ФОНА БРОМИД ИОНОВ И ПРИРОДЫ ВЫСШЕЙ ЧЕТВЕРТИЧНОЙ АММОНИЕВОЙ СОЛИ НА ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ [CdBr₄]²⁻-СЕЛЕКТИВНОГО ПЛЕНОЧНОГО ЭЛЕКТРОДА

¹Белорусский государственный университет, Минск²Институт природопользования НАН Беларуси, Минск

Поступило 04.02.2013

Потенциометрический метод анализа с применением пленочных ионоселективных электродов (ИСЭ) на основе высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС) на металлокомплексные анионы таких металлов, как цинк (II), ртуть (II), золото (I), таллий (III), висмут (III) является серьезной альтернативой традиционным методам их определения. Известен ИСЭ на анион [CdBr₄]²⁻ [1; 2] на основе тринилоктадециламмония тетрабромкадмиата, отличающийся низким пределом обнаружения (НПО) и пригодный для определения следовых количеств кадмия. В последнее время [3] обнаружено сильное влияние природы катиона высшей ЧАС на чувствительность ряда анионоселективных электродов, в частности, на комплексные анионы [Zn(CNS)₄]²⁻. Данные по влиянию катиона высшей ЧАС на аналитические параметры [CdBr₄]²⁻ ИСЭ практически отсутствуют. Вместе с тем это важно для разработки [CdBr₄]²⁻ электрода, отличающегося наибольшей селективностью, стабильностью и наиболее низким пределом определения.

В настоящей работе изучено влияние фоновой концентрации бромид ионов и природы катиона ЧАС на электродные характеристики [CdBr₄]²⁻ ИСЭ.

Экспериментальная часть. В работе были использованы бромид аммония, 2-водный ацетат кадмия и α-бромнафталин (α-БН) ч. д. а, поливинилхлорид (ПВХ) Fluka A. G., технический тетрагидрофуран (ТГФ), который очищался перегонкой и контролировался на содержание кислотных примесей по методике [4]. В качестве ионообменников использовались: иодид тринилоктадециламмония (ТНОДА), бромиды 3,4,5-трис(додецилокси)бензилтриметиламмония (ТДДОБТМА) и 3,4,5-трис(додецилокси)бензилтриоктадециламмония (ТДДОБТОДА). Иодид ТНОДА был синтезирован из октадециламина ступенчатым алкилированием иодистым нонилом [5]. Синтез бромидов ТДДОБТМА и ТДДОБТОДА осуществлялся по методике, описанной в [6]. Очистка ЧАС проводилась экстракционным методом в системе ацетонитрил–петролейный эфир. Показатели чистоты ЧАС (табл. 1) контролировались по методикам [2].

Т а б л и ц а 1. Свойства синтезированных и очищенных ЧАС

Образцы ЧАС	Содержание основного вещества, %	Содержание аминов, не более %
ТНОДА·I ⁻	98,5	0,03
ТДДОБТМА·Br ⁻	67,1	30
ТДДОБТОДА·Br ⁻	97,0	1,6

Пленочные мембраны для всех ИСЭ изготавливались по стандартной методике [7] с содержанием электродноактивного вещества (ЭАВ) 0,01 М [8]. Из полученной пленки вырезались диски диаметром 10–12 мм и приклеивались к цилиндрическим торцам поливинилхлоридных трубок с помощью клеевой композиции ПВХ в ТГФ (1 г ПВХ в 10 мл ТГФ). В качестве внутреннего раствора сравнения для ИСЭ использовался раствор, содержащий 1·10⁻³ М ионов кадмия на фоне 0,36 М Br⁻-ионов [8]. Перевод мембран в электродноактивную форму (ЭАФ) осуществлялся путем их вымачивания во внутреннем растворе сравнения в течение 3 сут.

Исследование кадмиевых электродных функций ИСЭ производилось путем последовательного погружения ИСЭ в растворы, содержащие переменные концентрации ионов кадмия ($1 - 1 \cdot 10^{-7}$ М) на фоне Br^- -ионов постоянной концентрации. Фоновые растворы бромида аммония готовились путем растворения точных навесок ($\pm 0,0002$ г) соли в дистиллированной воде. Исходные 1 М растворы ацетата кадмия готовились растворением навесок ($\pm 0,0002$ г) 2-водного ацетата кадмия, растворы же меньшей концентрации – методом последовательного разбавления исходного 1 М раствора фоновыми растворами бромида аммония.

Для измерения мембранных потенциалов ИСЭ использовалась электрохимическая ячейка с переносом при постоянной температуре 20 ± 5 °С.

Ag, AgCl	KCl (насыщ.)	Исследуемый раствор	Мембрана $C_{(\text{K})2\text{CdBr}_4} = \text{const}$	Внутренний раствор ИСЭ: $C_{\text{Cd}^{+2}} = \text{const},$ $C_{\text{NH}_4\text{Br}} = \text{const}$	AgCl, Ag
-------------	-----------------	------------------------	---	--	----------

Измерения производились на иономере лабораторном И-160.1МП при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки ММ-5. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ-1МЗ.

По результатам измерений строили электродные функции – графические зависимости электродного потенциала (E) от обратного логарифма общей молярной концентрации кадмия в растворе ($-\lg C_{(\text{Cd}^{+2})_{\text{общ}}}$). Рабочий диапазон (линейный интервал) ИСЭ определялся как интервал концентраций Cd^{+2} -ионов, в котором потенциал электрода линейно зависит от логарифма концентрации Cd^{+2} -ионов. Нижний предел обнаружения (НПО) электродов рассчитывался по:

$$\text{НПО} = 10^{-\lg C_{(\text{Cd}^{+2})_{\text{общ}}}}, \quad (1)$$

где $-\lg C_{(\text{Cd}^{+2})_{\text{общ}}}$ определялся проецированием на ось абсцисс точки пересечения экстраполированных линейных участков электродной функции [9].

Результаты и их обсуждение. Электродные функции $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ ИСЭ (рис. 1) имеют нернстовскую область чувствительности в широком диапазоне концентраций Cd^{+2} -ионов, который зависит от фоновой концентрации Br^- -ионов в растворе. При низких концентрациях Br^- -ионов ($1 \cdot 10^{-2}$ М и ниже) ширина диапазона составляет $n \cdot 10^{-3} \dots n \cdot 10^{-5}$ М, а при концентрации Br^- -ионов в растворе (5 М) достигает $1 - n \cdot 10^{-4}$ М. При низких концентрациях ионов кадмия ($n \cdot 10^{-6}$ и ниже) все электроды утрачивают электродную функцию. Наклоны электродных функций составляют 23–29 мВ, что свидетельствует о том, что ЭАФ ИСЭ является двухзарядный анионный комплекс состава $[\text{CdBr}_4]^{2-}$. Зависимость электродного потенциала от концентрации кадмия при постоянном фоне Br^- -ионов в большинстве случаев (за исключением 5 М концентрации фона Br^- -ионов)

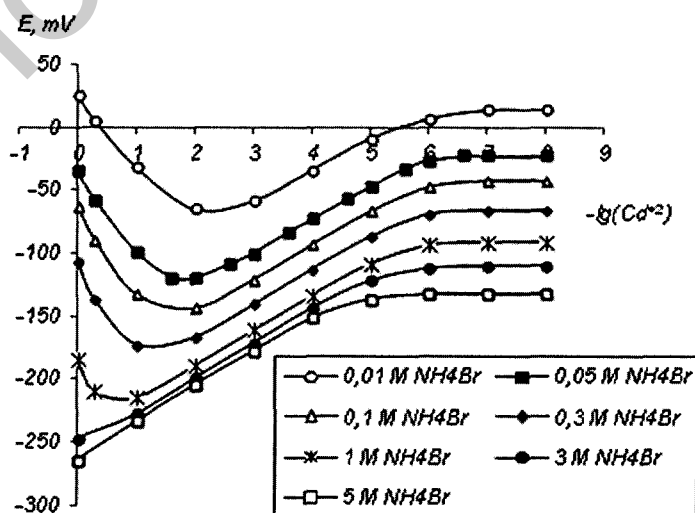


Рис. 1. Электродные функции $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ ИСЭ на основе ТНОДА

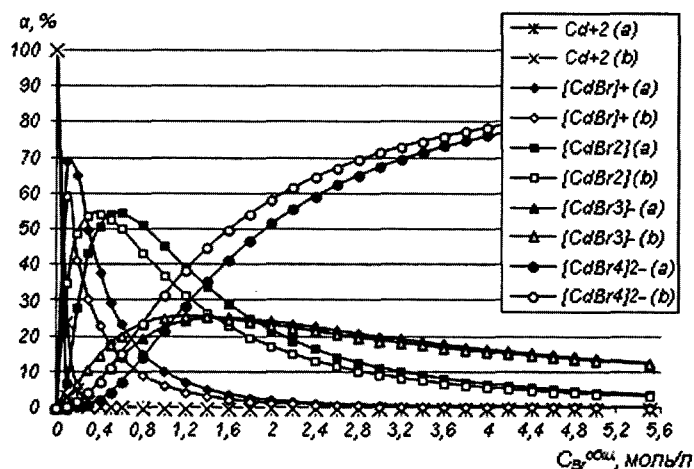


Рис. 2. Зависимость мольных долей бромидных комплексов кадмия от фоновой концентрации Br^- -ионов в растворе при постоянной общей концентрации Cd^{+2} -ионов: а – 0,1 М; б – $1 \cdot 10^{-4}$ М

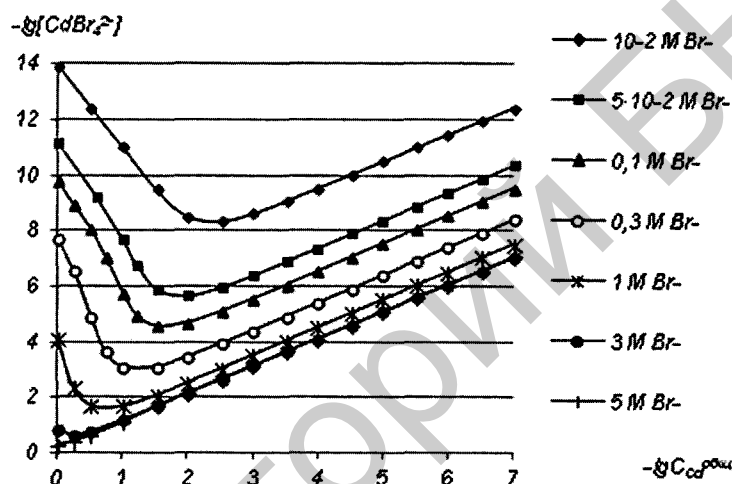


Рис. 3. Зависимость обратных логарифмов равновесной концентрации $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ -ионов от общей концентрации ионов кадмия

проходит через минимум. Положение минимума электродной функции непосредственно зависит от фоновой концентрации Br^- -ионов. При изменении фона Br^- -ионов от $1 \cdot 10^{-2}$ до 3 М минимум смещается от $1 \cdot 10^{-2}$ до 0,6 М Cd^{+2} -ионов, а при 5 М концентрации Br^- -ионов в растворе минимум электродной функции полностью исчезает.

Наблюдаемый вид электродной функции может быть объяснен соответствующим изменением мольных долей бромидных комплексов кадмия от фоновой концентрации Br^- -ионов в растворе при постоянной общей концентрации Cd^{+2} -ионов, а также изменением равновесной концентрации $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ -ионов в зависимости от общей концентрации ионов кадмия в растворе (рис. 2 и 3).

Построение зависимостей (рис. 2 и 3) осуществлялось на основании расчетов по следующим базовым уравнениям (1) в системе компьютерной алгебры (СКА) Mathematica 6.0.

$$\begin{cases} b_1 = [\text{CdBr}^+] / [\text{Cd}^{+2}] / [\text{Br}^-], \\ b_2 = [\text{CdBr}_2] / [\text{Cd}^{+2}] / [\text{Br}^-]^2, \\ b_3 = [\text{CdBr}_3^-] / [\text{Cd}^{+2}] / [\text{Br}^-]^3, \\ b_4 = [\text{CdBr}_4^{2-}] / [\text{Cd}^{+2}] / [\text{Br}^-]^4, \\ C_{\text{Cd}}^{\text{общ}} = [\text{Cd}^{+2}] + [\text{CdBr}^+] + [\text{CdBr}_2] + [\text{CdBr}_3^-] + [\text{CdBr}_4^{2-}], \\ C_{\text{Br}}^{\text{общ}} = [\text{Br}^-] + [\text{CdBr}^+] + 2[\text{CdBr}_2] + 3[\text{CdBr}_3^-] + 4[\text{CdBr}_4^{2-}], \end{cases} \quad (2)$$

где b_1, b_2, b_3, b_4 – полные константы устойчивости бромидных комплексов кадмия, которые были взяты из справочника [10]; $[Cd^{+2}], [Br^-], [CdBr^+], [CdBr_2], [CdBr_3^-], [CdBr_4^{2-}]$ – равновесные концентрации частиц, участвующих в процессе комплексообразования бромидных комплексов кадмия; $C_{Cd}^{общ}, C_{Br}^{общ}$ – общие концентрации ионов кадмия и Br^- -ионов в растворе.

При выводе системы базовых уравнений (2) не учитывались коэффициенты активностей частиц.

Из рис. 2 и 3 видно, что при увеличении концентрации фона Br^- -ионов от некоторого значения до примерно 3 М Br^- -ионов происходит резкое увеличение как доли (примерно до 70 %), так и равновесной концентрации потенциалопределяющих $[CdBr_4]^{2-}$ -ионов. Дальнейший же рост фона Br^- -ионов (3–5 М) приводит к тому, что и доля (70–80 %) и концентрация $[CdBr_4]^{2-}$ -ионов остаются практически постоянными. Соответственно, наблюдаемое закономерное смещение электродного потенциала в отрицательную область и увеличение при этом его воспроизводимости может быть объяснено ростом мольной доли и равновесной концентрации потенциалопределяющих $[CdBr_4]^{2-}$ -ионов в растворе.

Анализ зависимости обратных логарифмов равновесной концентрации $[CdBr_4]^{2-}$ -ионов от общей концентрации кадмия (рис. 3) показал, что при постоянной фоновой концентрации Br^- -ионов в растворе рост общей концентрации кадмия может приводить не только к увеличению, но и к уменьшению равновесной концентрации потенциалопределяющих $[CdBr_4]^{2-}$ -ионов за счет их перераспределения в растворе. Минимумы зависимости, представленной на рис. 3, соответствуют максимальным равновесным концентрациям потенциалопределяющих $[CdBr_4]^{2-}$ -ионов при данных фоновых концентрациях Br^- -ионов в растворе. Их расположение и смещение при росте фона Br^- -ионов хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными результатами (рис. 1). Таким образом, наличие минимума электродной функции может быть обусловлено снижением концентрации потенциалопределяющих $[CdBr_4]^{2-}$ -ионов при росте общей концентрации ионов кадмия в связи с уменьшением концентрации свободных Br^- -ионов.

Для подтверждения вида экспериментальных электродных функций в настоящей работе была осуществлена попытка их теоретического расчета по системе базовых уравнений (2) в СКА Mathematica 6.0.

$$\begin{cases} b_1 = [CdBr^+] / [Cd^{+2}] / [Br^-], \\ b_2 = [CdBr_2] / [Cd^{+2}] / [Br^-]^2, \\ b_3 = [CdBr_3^-] / [Cd^{+2}] / [Br^-]^3, \\ b_4 = [CdBr_4^{2-}] / [Cd^{+2}] / [Br^-]^4, \\ k_{2Br^-}^{CdBr_4^{2-}} = [R_4 N^+ Br^-]^2 [CdBr_4^{2-}] / [(R_4 N^+)_2 CdBr_4^{2-}] [Br^-]^2, \\ C_{QAS}^{общ} + C_{Cd}^{общ} = [(R_4 N^+)_2 CdBr_4^{2-}] + [Cd^{+2}] + [CdBr^+] + [CdBr_2] + [CdBr_3^-] + [CdBr_4^{2-}], \\ 4C_{QAS}^{общ} + C_{Br}^{общ} = 4[(R_4 N^+)_2 CdBr_4^{2-}] + [R_4 N^+ Br^-] + [Br^-] + [CdBr^+] + 2[CdBr_2] + \\ 3[CdBr_3^-] + 4[CdBr_4^{2-}], \\ 2C_{QAS}^{общ} = 2[(R_4 N^+)_2 CdBr_4^{2-}] + [R_4 N^+ Br^-], \\ E = \frac{58,2}{2} \lg([(R_4 N^+)_2 CdBr_4^{2-}] / [CdBr_4^{2-}]), \end{cases} \quad (3)$$

где b_1, b_2, b_3, b_4 – полные константы устойчивости бромидных комплексов кадмия, которые взяты из справочника [10]; $[Cd^{+2}], [Br^-], [CdBr^+], [CdBr_2], [CdBr_3^-], [CdBr_4^{2-}], [(R_4 N^+)_2 CdBr_4^{2-}], [R_4 N^+ Br^-]$ – равновесные концентрации частиц, участвующих в процессе комплексообразования и ионного обмена; $C_{Cd}^{общ}, C_{Br}^{общ}, C_{QAS}^{общ}$ – общие концентрации ионов кадмия и Br^- -ионов в обеих фазах, общая концентрация ЧАС в фазе мембраны с учетом того, что вся ЧАС перешла в форму $(R_4 N^+)_2 CdBr_4$; $k_{2Br^-}^{CdBr_4^{2-}}$ – экспериментально найденная в [11] (термодинамическая) константа ионного обмена, равная $2,95 \cdot 10^{-11}$.

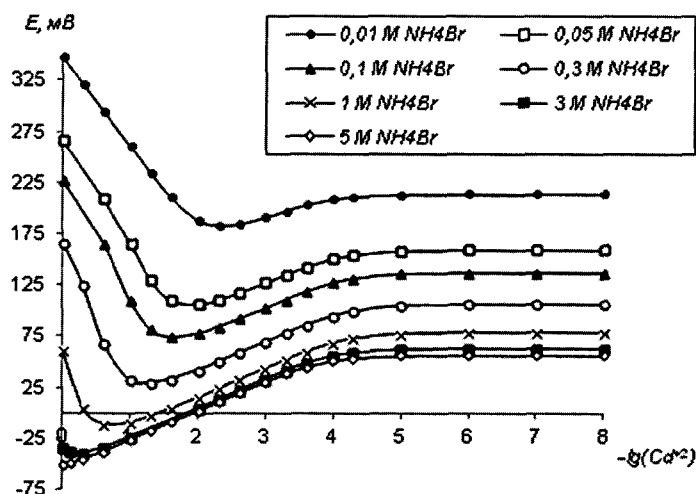


Рис. 4. Теоретически рассчитанные кадмиевые функции $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ ИСЭ

Основными допущениями при выводе уравнений (3) являются равенство концентраций и активностей всех частиц, входящих в систему уравнений (3) и значений констант обмена для пленочной мембраны и для толуольного раствора, а также равенство объемов приграничных слоев водной фазы и мембраны, между которыми устанавливается равновесие.

Вид теоретически рассчитанных кадмиевых функций, представлен на рис. 4.

Из рис. 1 и 4 видно, что экспериментальные электродные функции хорошо согласуются с теоретически рассчитанными. Однако наблюдается и некоторое расхождение между ними, особенно в области высоких концентраций ионов кадмия ($1 \cdot 10^{-2} - 1 \text{ M}$), что можно объяснить нестрогостью принятых допущений при выводе системы (3). В целом можно отметить, что теоретически рассчитанные электродные функции хорошо описывают падение электродного потенциала, а также наличие и смещение минимума электродной функции от $5 \cdot 10^{-3}$ до $0,6 \text{ M Cd}^{2+}$ -ионов при росте фона от $1 \cdot 10^{-2}$ до 3 M Br^- -ионов.

Таким образом, установлено, что теоретически рассчитанные электродные функции по (3) и экспериментальные электродные функции $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ ИСЭ хорошо согласуются между собой, что в свою очередь доказывает правильность как полученных экспериментальных результатов, так и принятых допущений при выводе системы (3).

Аналогичный вид электродной функции характерен также и для $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ ИСЭ на основе других высших ЧАС (ТДДОБТМА, ТДДОБТОДА). Определенные графически и статистически обработанные значения величин НПО соответствующих электродов приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Значения НПО $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ ИСЭ на основе высших ЧАС (ТДДОБТМА, ТНОДА, ТДДОБТОДА) ($n = 10, P = 95 \%$)

[Br ⁻], моль/л	НПО, моль/л		
	ТДДОБТМА	ТНОДА	ТДДОБТОДА
0,01	$(1,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$
0,05	$(1,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(0,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$
0,1	$(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$
0,3	$(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$
1	$(3,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(2,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$
3	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(5,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(5,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$
5	$(4,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$

Из данных табл. 2 видно, что значения НПО снижаются по мере роста размера катиона ЧАС в следующем ряду: ТДДОБТМА > ТНОДА > ТДДОБТОДА. Это может быть обусловлено ростом значений $k_{\text{CdBr}_4^{2-}/2\text{Br}^-}$.

Заключение. Таким образом, в работе подробно изучен вид кадмиевой функции $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ ИСЭ на основе трех образцов высших ЧАС (ТНОДА, ТДДОБТМА, ТДДОБТОДА). Обнаружено

наличие минимума электродной функции при увеличении общей концентрации ионов кадмия, а также его смещение при увеличении фоновой концентрации Br^- -ионов. Показано, что причиной наблюдаемых эффектов является снижение концентрации ЭАФ при возрастании общей концентрации ионов кадмия. Изучено влияние строения катиона высших ЧАС и установлено, что значения НПО снижаются по мере увеличения стерической затрудненности их обменного центра в следующем ряду: ТДДОБТМА > ТНОДА > ТДДОБТОДА.

Литература

1. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Цвирко Г. А., Гулевич А. Л. // Журн. анал. химии. 1987. Т. 42, № 2. С. 277–280.
2. Рахманько Е. М. Физико-химические основы применения экстракции солями высших четвертичных аммониевых оснований в анализе: дис. ... д-ра хим. наук. Минск, 1994. С. 140.
3. Таразевич М. Я. Тетрароданоцинкат-селективный электрод и его аналитическое применение: дис. ... канд. хим. наук. Минск, 2006. С. 171.
4. Жилко В. В. Ионные ассоциаты на основе красителей – реагенты для фотометрического определения органических кислот: дис. ... канд. хим. наук. Минск, 2009. С. 139.
5. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М., 1968. С. 944.
6. Марковская М. С. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2011. № 1. С. 52–56.
7. Никольский Б. П., Матерова Е. А. Ионоселективные электроды. Л., 1980. С. 240.
8. Цвирко Г. А. Применение высших моно- и бис-четвертичных аммониевых солей для экстракционно-фотометрического и ионометрического определения кадмия, висмута, свинца: дис. ... канд. хим. наук. Минск, 1993. С. 185.
9. Морф Вернер Е. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт / Пер с англ. А. Ф. Жукова [и др.]; под ред. О. М. Петрухина. М., 1985. С. 280.
10. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1989. С. 448.
11. Цыганов А. Р. Анионообменная экстракция галогенидных комплексов висмута и кадмия четвертичными аммониевыми солями и ее аналитическое применение: дис. ... канд. хим. наук. Минск, 1981. С. 153.

E. M. RAKHMANKO, N. N. SLEPTSOVA, L. S. STANISHEVSKY, A. L. GULEVICH, A. R. TSYGANOV

megalanias86@yandex.ru

INFLUENCE OF THE BROMIDE-ION CONCENTRATION AND THE HIGHER QUATERNARY AMMONIUM SALT NATURE ON THE FUNCTIONING OF $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ -SELECTIVE FILM ELECTRODES

Summary

The potentiometric response characteristics of a $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ -selective electrode (ISE) due to the concentration of Br^- -ions and the cation nature of higher quaternary ammonium salts (HQAS) were investigated. The graphical representation of cadmium functions of $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ ISE based on three HQAS samples was described in detail in the wide concentration range of Br^- -ions ($1 \cdot 10^{-2}$ – 5 M). The influence of the HQAS cation nature was studied and it was found that the detection limits of $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ ISE reduced with increasing HQAS cation size. The mathematical model of the cadmium functions of $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ ISE based on trianonioctadecylammonium was calculated using the system of computer algebra Mathematica 6.0.